

(19)  KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 010073648 A
(43)Date of publication of application: 01.08.2001(21)Application number: 000002421
(22)Date of filing: 19.01.2000
(51)Int. Cl. C08L 3/02(71)Applicant: BAE, HYUN SOO
(72)Inventor: BAE, HYUN SOO

(54) BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION USING RESIDUE OF STARCH

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a biodegradable resin composition using residue of starch obtained from carbohydrates after extraction of the starch, which is excellent in degradability and mechanical properties.

CONSTITUTION: The biodegradable resin composition is produced by adding a general plasticizer and a general lubricant to a mixture comprising 1-99wt.% of a non-degradable synthetic resin and 99-1wt.% of the residue of starch and then melting and mixing. The non-degradable synthetic resin is selected from the group consisting of polyethylene, polypropylene, polystyrene, poly vinyl alcohol, ethylene-vinyl alcohol, ethylene-vinyl acetate, poly vinyl chloride, poly vinylidene chloride, an acryl resin, polyamide resin, unsaturated polyester resin, polycarbonate resin, and copolymers thereof. And the residue of starch contains a large amount of fiber and a small amount of lignin and semicellulose.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (20000119)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20020627)

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 6

(11) 공개번호 특2001-0073648

C08L 3 /02

(43) 공개일자 2001년08월01일

(21) 출원번호 10-2000-0002421

(22) 출원일자 2000년01월19일

(71) 출원인 배현수

(72) 발명자 서울 중랑구 중화3동 308-17
배현수

(74) 대리인 서울 중랑구 중화3동 308-17
유병선

심사청구 : 있음

(54) 전분찌꺼기를 이용한 생분해성 수지 조성물

요약

본 발명은 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기를 비분해성 수지와 혼합하여 제조한 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 비분해성 합성수지 1~99 중량%와 전분찌꺼기 99~1 중량%를 주성분으로 하여 합성수지의 제조에 일반적으로 사용되는 통상의 가소제 및 윤활제를 첨가한 후 용융, 혼련하여 얻어지며, 본 발명은 전분 대신 폐기물로 버려지는 전분찌꺼기를 이용하여 생분해성 수지를 제조함으로써 낮은 비용과 간단한 방법으로 분해성 및 기계적 물성이 우수한 새로운 생분해성 수지 조성물을 제공하게 된다.

영세서

발명의 상세한 설명

발명의 특징

발명이 속하는 기술분야에 관한 설명

본 발명은 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기, 즉 전분찌꺼기를 이용한 생분해성 수지 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전분찌꺼기를 비분해성 수지에 혼합하여 만든 분해성 및 물성이 우수한 새로운 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다.

석유화학 제품인 합성수지는 강성, 유연성, 투명성 등의 우수한 물성과 내약품성, 가공성, 경제성 등으로 인해 짧은 역사에도 불구하고 필름, 시트, 성형품, 발포재료, 파이프, 호스, 판, 등 여러 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나, 합성수지 제품들은 대부분 미생물 저항성이 커서 용도 폐기후 자연 생태계에서 분해되지 않으므로 심각한 환경오염 문제를 야기시키고 있으며, 이에 따라 자연생태계내에서 분해될 수 있는 분해성 수지에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

현재 분해성 수지에는 자외선에 의해 분해되는 광분해성 수지와 토양중에 존재하는 미생물에 의하여 분해되는 생분해성 수지가 있으며, 생분해성 수지는 다시 미생물적 또는 화학적 방법으로 합성되는 생분해성 수지와 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 비분해성 수지에 천연물질인 전분 등의 생분해성 원료를 충전시킨 엉밀한 의미의 생분괴성 수지로 구분될 수 있다.

이중 광분해성 수지는 태양광(자외선)을 받아야만 분해되므로 폐기물을 토양에 매립할 경우에는 분해되지 않는다는 문제점과 비용 문제, 첨가된 전이금속의 유해성 논란이 있으며, 특히 우리나라와 같이 폐기물을 대부분 매립하여 처리하고 있는 나라에서는 효과를 보기 어렵다. 이에 따라, 세균 및 박테리아 등의 미생물에 의해 자연생태계에서 분해될 수 있는 생분해성 수지의 개발에 보다 관심이 집중되어 있다.

생분해성 수지로는 미생물의 생체내에서 합성되는 폴리하이드록시아릴레이트계 수지와 합성고분자계 생분해성 수지인 폴리카프로락톤, 폴리락티드 및 디올과 디에시드의 축중합에 의하여 합성된 지방족 폴리에스테르 등이 있다. 그러나 이들 생분해성 수지는 생분해성은 우수하나 물성저하, 가공의 비용이성, 그리고 무엇보다도 가격이 비싸다는 단점이 있어 기존의 비분해성 수지를 대체하지 못하고 있는 실정이다.

이에 비해 천연고분자 등 생분해성 물질을 충전하는 생분괴성 수지 특히 전분 충전형 생분괴성 수지는 물성저하와 가공성에 따른 전분 충전량의 한계 및 단기적으로는 전분만이 분해된다는 이론적인 단점에도 불구하고, 새로운 고분자 재료로서 풍부하고 저렴한 원료가격 및 현재로서는 효과를 제일 빨리 볼 수 있다는 방법적인 측면에서 이에 대한 연구 및 제품화가 활발히 진행되고 있다. 유럽특허 제535,994호, 제32,802호, 제327,505호, 제400,532호, 제404,728호 등에 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등과 같은 열가소성 수지에 전분과 같은 천연 고분자 물질과 가소제를 첨가하고 적절한 온도와 압력하에서 혼련, 압출하여 생분해성 수지를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 일반적으로 전분을 비분해성 합성수지에 적용함에 있어서는, 크게 다음과 같은 문제점이 있다. 첫째, 전분은 한 단위구조에 극성이 큰 수산기를 3개씩 갖고 있는 친수성으로 소수성인 범용수지와 상용성이 매우 적다. 둘째, 전분은 통상 10~13%의 수분을 함유하고 있으므로 범용수지와는 비상용성은 물론 고온, 고압하의 혼합, 압출 및 성형과정에서 기포 발생 현상에 의한 제품 물성의 급격한 저하를 유발할 수 있으며, 특히 최종 제품이 필름일 경우에 미치는 타격은 매우 크다. 셋째, 전분은 지질성분을 0.6~0.8% 함유하고 있으므로 플라스틱 물성저하에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 또한, 이러한 생분괴성 수지의 대부분이 혼입된 전분은 쉽게 분해되나 다른 고분자는 분해되지 않고 미세한 조각으로 토양중에 잔존하여 2차적 환경오염을 유발하게 된다는 문제점이 있는데, 이러한 불완전 분해는 전분이 비분해성 수지의 고분자상에 연속상으로 균일하게 분포되지 않음으로써 분해가 완전하게 이루어지지 않는 것으로 생각된다.

이상과 같은 전분이 가지는 원료로서의 문제점을 해결하기 위하여 전분의 입자크기를 미세화하는 것을 포함하여 전분의 함유 수분율을 1% 이하로 낮추는 방법(US. PAT. 4,016,117, 4,021,388), 전분 중에서도 직쇄구조를 갖는 아밀로스 전분을 이용하는 방법(US. PAT. 3,891,620), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등에 아크릴산 또는 알킬아크릴레이트 등의 아크릴계 모노머를 공중합시키고, 그 공중합체를 전분에 혼합하여 제조하는 방법(US. PAT. 4,133,784, 5,087,650), 전분계 살리콘 처리를 통한 소수성을 부여하여 전분을 변성·사용하는 방법(US. PAT. 4,125,495), 전분을 용점 및 유리 전이온도 이상으로 가열하여 전분 과립이 용융되고 분자 구조가 무질서하게 된 분해된 전분(유럽 특허출원 제84,300,940.8호, 제88810455.1호, 88810548.3호, 89810046.6호)을 이용하는 방법(국내특허 제185201호, 제178389호) 및 기타 전분을 초산 등에서 변성시킨 변성전분을 이용하는 방법(국내 특허공고 제 96-7756호) 등 다양한 방법들이 알려져 있다.

그러나, 전분을 가공·변성하는 상기 방법들은 제조비용이 높고, 플라스틱, 필름 또는 발포제품 등의 물성에 대하여 극히 제한적인 개선이 될 뿐 뚜렷한 물성의 개선효과를 얻지 못하고 있다. 특히, 전분 충전량의 증가에 따라 물성저하가 급격

해지는 분해성 필름, 그 중에서도 특히 저밀도 폴리에틸렌필름의 경우 실제로 전분을 8% 이상만 첨가하여도 필름으로서의 제품상태 및 물성유지가 어려워 상품화가 힘든 실정이다. 따라서, 지금까지의 전분 충전형 생분해성 수지는 기존의 비분해성 수지 제품에 비해 상대적으로 가격은 비싸면서도 물성면에서 제품의 질이 떨어진다는 문제점이 있어, 일회용품 등에서 비분해성 수지를 대체하여 광범위하게 사용되기에는 힘든 실정이었다.

이에 본 발명자는 상기와 같이 제조비용이 높고 상대적으로 효과가 미약한 전분의 변성·가공방법들 대신에 전분을 대체할 수 있는 생분해성 소재로서 전분과 같은 분해특성과 경제성을 가진 소재를 찾던 중 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기가 섬유질을 주성분으로 하고 전분에 비해 수분함량이 적다는 것에 착안하여 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전분을 변성·가공하여 사용하는 등의 제조비용이 높아지는 방법들 대신에 쉽게 얻을 수 있는 저렴한 소재로서 전분과 같은 물성저하의 문제점을 갖지 않는 소재로, 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기를 이용함으로써 생분해성 및 물성면에서 종래의 문제점을 해결한 새로운 생분해성 수지, 즉 자연생태계에서 완전 분해가 가능하며, 강도 등의 물성이 우수한 생분해성 수지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 비분해성 합성수지 1~99 중량%와 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기 99~1 중량%를 주성분으로 하여, 합성수지의 제조에 일반적으로 사용되는 통상의 가소제 및 윤활제를 첨가한 후 용융, 혼련하여 제조한 생분해성 수지 조성물을 제공한다.

이하, 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 사용되는 생분해성 천연물질은 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은, 섬유질을 주성분으로 하는 찌꺼기를 사용한다. 쌀, 밀, 보리, 옥수수, 고구마, 감자, 밀가루, 타피오카, 헛뿌리 등과 같은 전분 원료 탄수화물식품으로부터 전분을 추출하고 나면 찌꺼기가 발생되는데, 이렇게 전분 제조과정에서 폐기물로 발생되는 찌꺼기에는 다량의 섬유질과 약간의 리그닌(lignin) 및 세미셀룰로오스(semicellulose) 등의 성분이 포함되어 있다. 이러한 찌꺼기(이하, '전분 찌꺼기'라 한다)는 전분에 비해 수분함량이 적으므로 15% 이상 충전하기 어려운 전분과 달리 물성의 저하없이 20% 이상 충전이 가능하고, 가공목적에 따라 99%의 충전도 가능하다. 또한, 전분찌꺼기는 합성수지와 혼합시 물성이 우수한데 이는 전분찌꺼기가 섬유질을 주성분으로 하여 강성이므로 혼합물내에서 강화제의 역할을 하는 것으로 생각된다.

본 발명에서 사용하는 비분해성 합성수지로는, 특히 제한적인 것은 아니나 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 아크릴계 수지, 폴리아미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 및 이들의 공중합체가 사용될 수 있다. 이밖에도 플라스틱, 성형품, 필름, 포장용 필름, 발포제품 등의 다양한 가공목적에 따라 기존의 비분해성 합성수지가 선택적으로 사용될 수 있다.

본 발명의 생분해성 수지는 상기 비분해성 합성수지 1~99 중량%와 전분찌꺼기 99~1 중량%를 주성분으로하여, 여기에 가공성을 향상시키기 위하여 합성수지의 제조에 일반적으로 사용되는 통상의 가소제 및 윤활제를 필요에 따라 물과 함께 첨가한 후 80~250℃, 스크류 RPM 90~150, 토오크 40~70의 조건으로 혼련, 압출하여 제조한다.

본 발명의 가소제로는 물, 글리세린, 에틸렌디글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 등을 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으며, 윤활제로는 트리글리세롤모노스테아레이트, 트리글리세롤디스테아레이트, 트리글리세롤트리스테아레이트를 단독 또는 혼합하여 첨가한다. 가소제의 첨가량은 물의 경우는 전분찌꺼기에 대하여 5~50 중량%, 기타 가소제는 전체 생분해성 수지에 대하여 0.5~6 중량%가 좋으며, 윤활제는 전체 조성물에 대하여 0.2~8 중량%를 첨가하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명에서는 필요에 따라 선택적으로 열안정제가 사용될 수 있다. 열안정제로는 인화합물, 예를 들어, 인산, 모노에틸인산, 트리에틸인산, 트리부틸인산, 트리옥틸인산, 모노페닐인산, 트리페닐 인산 및 그 유도체, 아인산, 트리페닐 아인산, 트리에틸아인산 및 그 유도체 이가녹스 1010, 이가녹스 1222, 이가포스 168, 페닐포스폰산 등이 사용될 수 있으며, 특히 바람직하게는 모노에틸인산, 트리에틸인산 등이 사용될 수 있다.

본 발명에서 생분해성 수지의 펠렛을 제조하는 방법은 트윈-스크류 압출기 내의 밀폐공간에 물을 소량씩 공급하면서 상기 조성물을 투입하여 열을 가하여 용융, 압출한다. 압출시 다이틀 통하여 토출되는 수지의 수분함량은 전체 생분해성 물질에 대하여 5~50%가 되도록 물의 투입량을 조절한다. 배럴내의 온도는 80~250℃, 스크류 RPM 90~150, 토오크 40~70 등의 조건으로 용융, 혼합하여 생분해성 수지를 제조한다.

상기와 같이 제조된 생분해성 수지는 사출성형품, 압출성형품, 시트, 필름, 발포성형품 등 여러 가지 형태의 성형가공이 가능하여, 통상의 플라스틱 생활용품, 비닐 같은 포장재료, 스티로폼 등의 포장용기 등으로 다양하게 활용될 수 있다.

이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 다음의 실시예는 오로지 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 이들 실시예에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

전분찌꺼기 10 중량%와 폴리에틸렌 90 중량%를 혼합하고, 이 혼합물에 대해 윤활제로 트리글리세롤디스테아레이트 1 중량%와 가소제로 에틸렌디글리콜 2 중량% 및 전분찌꺼기에 대해 물을 10%로 혼합, 투입하여 압출기 내에서 스크류 속도 90 RPM, 토오크 40 및 다음의 배럴 온도 조건으로 용융, 혼합, 압출시켜 생분해성 수지 펠렛을 제조하였다 (배럴온도 : 1/150/180/210/190/160℃).

전분찌꺼기 15 중량%와 폴리에틸렌 85 중량%를 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 수지 펠렛을 만들었다.

전분찌꺼기 20 중량%와 폴리에틸렌 80 중량%를 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 생분해성 수지 펠렛을 만들었다.

폴리에틸렌 대신 겹화도 80%인 폴리비닐알코올을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 수지 펠렛을 만들었다.

폴리에틸렌 대신 폴리프로필렌을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 수지 펠렛을 만들었다.

폴리에틸렌 대신 에틸렌-비닐 아세테이트를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 생분해성 수지 펠렛을 만들었다.

상기 실시예 1 내지 6에서 만든 생분해성 수지의 분해성을 필름상태로 컴포스트 방법으로 측정하였다. 컴포스트법의 매질로는 일반적인 국내 쓰레기 구성비율과 같도록 다음의 표 1과 같이 조성하였으며, 내부환경은 표 2와 같이 조절하여 시료를 매립하여 12주 동안 무게감소를 측정하고 24주에서 완전분해 여부를 확인하여 분해도를 평가하였다. 평가결과를 다음의 표 3에 나타내었다.

[표 1]

성분	함량(%)
음식물(쌀밥, 배추, 돼지고기, 어묵)	39.8
종이류(신문지, 잡지)	20.7
톱밥	5.3
초자류	7.3
플라스틱	7.7
고무	4.5
나뭇잎	14.7
	100

[표 2]

성분	함량(%)
pH	7.0
수분함량	60
탄소/질소 성분의 초기 값	23
공기 공급량	100ml/min

온도

55℃

시 료	무게 감소(%) : 12주	완전분해 여부 : 24주
실시에 1	52	0
실시에 2	55	0
실시에 3	61	0
실시에 4	56	0
실시에 5	51	0
실시에 6	49	0

상기 실시예 1 내지 6에서 제조한 펠렛을 블로운 필름으로 제조하여 강도 및 신도 측면에서 기계적 물성을 측정하였다. 결과는 다음의 표 4와 같다.

[표 4]

시 료	인장강도 (kg/cm ²)	신 도 (%)
실시에 1	460	48
실시에 2	458	46
실시에 3	457	45
실시에 4	452	47
실시에 5	467	46
실시에 6	461	44

본 발명의 효과

상기 실시예로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명은 전분 대신 폐기물로 버려지는 전분찌꺼기를 생분해성 소재로 이용하여 수지 조성물을 제조함으로써 낮은 비용과 간단한 방법으로, 분해성 및 기계적 물성이 우수한 새로운 수지 조성물을 제공하게 된다는 효과가 있다. 따라서, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 플라스틱 용기, 비닐 등의 포장재료, 스티로폼 같은 일회용품 분야 등 광범위한 합성수지 사용분야에서 기존의 비분해성 수지를 대체하여 사용될 수 있으며,

아울러 본 발명은 버려지는 폐기물인 전분찌꺼기를 재활용함으로써 환경보전에도 기여하게 된다.

제 1 항에 있어서,

청구항 1. 비분해성 합성수지 1~99 중량%와 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 전분찌꺼기 99~1 중량%를 주성분으로 하여, 합성수지의 제조공정에서 일반적으로 사용되는 통상의 가소제 및 윤활제를 첨가한 후 용융, 혼련하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 2. 제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 비분해성 합성수지 75~90 중량%와 전분찌꺼기 25~10 중량%를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 3. 제 1 항에 있어서,

상기 비분해성 합성수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐 알코올, 에틸렌-비닐 아세테이트, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 아크릴계 수지, 폴리아미드 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 및 이들의 공중합체로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

청구항 4. 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전분찌꺼기는 쌀, 밀, 보리, 옥수수, 고구마, 감자, 밀가루, 타피오카, 찹쌀리 중에서 선택된 탄수화물 식품으로부터 전분을 추출하고 남은 찌꺼기로서, 다량의 섬유질과 약간의 리그닌(lignin) 및 세미셀룰로오스(semicellulose) 성분을 포함하는 것임을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.